

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-294058

(43) 公開日 平成4年(1992)10月19日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 2/36	1 0 7	7803-4K		
12/08	S	8417-4K		

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平3-58533

(22) 出願日 平成3年(1991)3月22日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 鈴木 剛平

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

(72) 発明者 川野 博志

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

(72) 発明者 柳原 伸行

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 小鍛冶 明 (外2名)

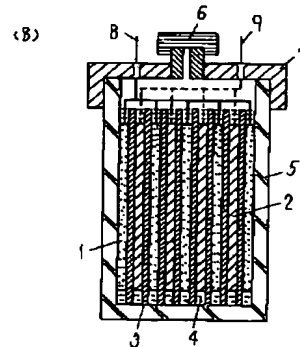
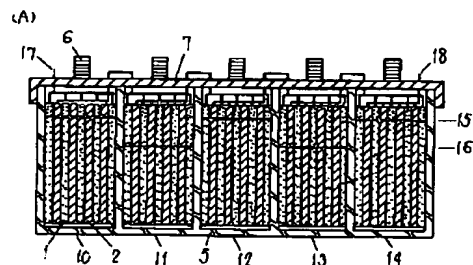
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属酸化物-水素蓄電池の製造法

(57) 【要約】

【目的】 発電要素を収容する各セル室の内容積が異なる金属酸化物-水素蓄電池において、弁作動圧の低い安全弁を用いることで、各セル室の電解液量を一定に調整し、電池容量を安定させて管理の簡便化を図る。

【構成】 弁作動圧の低い安全弁を用いることにより、過充電時に発生する酸素ガスの放出を有効に行うことができ、各セルの電池容量を一定にすることができる。さらに負極に疎水性樹脂を塗布し、あるいは負極の一部を電解液面上の気相に露出させることによって、負極での酸素ガス吸収反応を促進し、電池の放電容量を良好に維持させることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも1種の金属酸化物からなる正極、電気化学的に水素を吸蔵・放出する水素吸蔵合金からなる負極、セパレータ、アルカリ水溶液からなる電解液、およびこれら発電要素を収容する複数のセル室をもち、かつ前記各セル室の内容積がそれぞれ異なり各セル室毎に安全弁を備えた密閉形ケースとより構成される蓄電池の製造法において、前記複数のセル室にそれぞれ所定の量以上の電解液を注入し、前記安全弁の作動圧力Gが $1 < G \leq 6 \text{ atm}$ の範囲内で充放電を複数回繰り返すことにより、余剰電解液をセル室外に放出し、各セル室内の電解液量を一定になるようにした金属酸化物-水素蓄電池の製造法。

【請求項2】 電解液量が正極の電池容量(Ah)当たり1.5~4.0mlの範囲にある請求項1記載の水素蓄電池の製造法。

【請求項3】 負極に疎水性樹脂を付与した請求項1記載の金属酸化物-水素蓄電池の製造法。

【請求項4】 電解液の比重が1.15~1.30の範囲にある請求項1記載の金属酸化物-水素蓄電池の製造法。

【請求項5】 内容積が異なる複数のセル室をもち、各セルの充電を総電圧で制御する充電器と組み合わせて行う金属酸化物-水素蓄電池の製造法。

【請求項6】 少なくともニッケル水酸化物を主体とした正極、電気化学的に水素を吸蔵・放出する水素吸蔵合金からなる負極、セパレータ、アルカリ水溶液からなる電解液、これら発電要素を収容する複数のセル室をもち、かつ各セル室の内容積がそれぞれ異なるプラスチック製の密閉形ケース、および前記密閉形ケースの各セル室毎に設けられた安全弁とより構成されるアルカリ蓄電池の製造法において、前記複数のセル室にそれぞれ所定の量以上の電解液を注入し、電池組み立て後前記弁作動圧力が $1.2 < G \leq 4 \text{ atm}$ の範囲内で充放電を複数回繰り返すことにより、余剰電解液をセル室外に放出し、各セル室内の電解液量を一定になるように自動調節する金属酸化物-水素蓄電池の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電解液と接触した状態で水素を可逆的に吸蔵・放出することのできる水素吸蔵電極を負極に用いた金属酸化物-水素蓄電池の製造法、特にその蓄電池としての構成法に関する。

【0002】

【従来の技術】 可逆的に水素を吸蔵・放出する合金を構成材料に用いる水素吸蔵電極は、一般につぎのような方法によって製造されている。すなわち、所望とする合金組成に合うように各種金属を秤量し、アーク溶解炉などを用いて各種金属の混合物を溶解させて、所期の組成を有する合金を製造し、この合金の塊を粉砕して300

メッシュ以下の粒径を有する粉末とする。

【0003】 この粉末を結着剤などと均一状態になるように混練してペースト状とし、電極基体である、例えば発泡状金属多孔体、パンチングメタルなどの支持体にこれを加圧充填あるいは塗着した後、乾燥して水素吸蔵電極体としている。

【0004】 この水素吸蔵電極を負極とし、セパレータを用いて正極、たとえばニッケル正極などと組み合わせて金属酸化物-水素蓄電池が構成される。そして実際に電池として充放電を行う場合には、この電池の各セル室中にアルカリ電解液を実用上必要な量だけ均等に供給している。金属酸化物-水素蓄電池には、通常KOH水溶液がアルカリ電解液として用いられている。

【0005】 またこの電池は起電力が公称で1.2Vであり、特殊な用途以外は直列に接続して用いることが多い。所望とする電圧を確保するため単セルを複数個接続して使用することが考えられるが、移動用電源として用いることを考慮した場合6V、あるいは12Vの出力電圧をもったモノブロック形マルチセルタイプの蓄電池とした方が有利になる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 このとき用いる電池ケースは複数セル室に分割された構造をもち、各セル室毎の内容積は一定に揃えて規格されているが、その容積を全く同一にすることは、プラスチック製電池ケースの工業的な成形上から難しい。

【0007】 また正極、負極及びセパレータで構成される発電要素の厚み、多孔度もバラツキをもち、各セル毎に微妙に違う。従って各セル室に同一量あるいは同一液面の電解液を注入しても、充放電を繰り返すと電解液の減少や発電要素への浸透によりセル毎に液面の相違が生じる。

【0008】 一方この種の電池は、正極の容量に比べて負極の容量を多くし、過充電時には正極から酸素ガスを発生させ、負極でこれを吸収させることにより、電池内圧を一定値にするような構成をとっている。負極での酸素ガス吸収反応は電解液量に影響されるところが大きく、電解液量を微妙にコントロールする必要がある。また電解液量が少ない場合は放電容量の低下を招くため、正常な放電反応に必要な最小限の量は収容させておく必要がある。

【0009】 またこの電池系は電解液が強アルカリ性であること、及び加工性やコスト面などを考慮して、電池ケースにはアクリロニトリル-スチレン(AS)共重合体などのプラスチックの各種を用いるのが一般的であり、作動圧の高い安全弁を用いた場合、電池ケースの耐圧性あるいはケースと蓋との接着部分の強度が低いため、弁作動以前に電池のケースと蓋との接着部分が破損することがある。

【0010】 従って安全面の観点から弁作動圧を必要以

3

上に高くすることは好ましい方法ではない。このため、各セル室の内容積が異なるケースを用いた金属酸化物-水素蓄電池では、電解液の液枯れの問題を回避するために、各セル室に供給する電解液量を細かく調整し、電解液面を揃えていた。

【0011】すなわち各セルの内容積を測定し、測定値に応じて電解液を注液する方法をとっていた。しかしこの方法は注液の工程に多くの時間がかかる上、液の補充も測定値に応じて行うため、供給する電解液量の調整が非常に難しい。また、充放電を繰り返した場合負極内へ吸収される電解液が一定にならないため、電解液が最適値から逸脱するセルが発生していた。

【0012】従って本発明の第1の目的は、複数のセル室をもち各セル室の内容積が異なる電池においても、電池容量が安定し電解液量の管理が不要な金属酸化物-水素蓄電池を提供することである。

【0013】本発明の第2の目的は、作動圧の低い安全弁を用い、電池組立後に複数回の充放電を行うことにより、電池としての安全性が高く、各セル室毎の電解液量が自動調整された金属酸化物-水素蓄電池を提供するものである。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明は、少なくとも1種の金属酸化物からなる正極と、電気化学的に水素を吸蔵・放出する水素吸蔵合金からなる負極と、セパレータと、アルカリ水溶液からなる電解液、およびこれら発電要素を収容する複数のセル室をもち、かつ前記各セル室の内容積がそれぞれ異なり各セル室毎に安全弁を備えた密閉形ケースとより構成される蓄電池の製造法において、前記複数のセル室にそれぞれ所定の量以上の電解液を注入し、前記安全弁の作動圧力Gが $1 < G \leq 6 \text{ atm}$ の範囲内で充放電を複数回繰り返すことにより、余剰電解液をセル室外に放出し、各セル室内の電解液量を一定に調整する金属酸化物-水素蓄電池の製造法を提供するものである。

【0015】ここでの安全弁の弁作動圧Gは、電解液の蒸発による損失や電池ケースの破裂を避けるため、 $1 < G \leq 6 \text{ atm}$ 、好ましくは $1.2 < G \leq 4 \text{ atm}$ の範囲内に設定するのが好ましい。

【0016】また過充電時に負極での酸素ガス吸収反応が順調に行われるよう、電解液量を電池容量(Ah)当たり1.5~4.0ml設定した。

【0017】また、負極表面にフッ素樹脂などの疎水性塗料を付着させることも、負極での酸素ガス吸収反応を促し、電解液の飛散を抑えるために好ましい態様の1つである。

【0018】さらにKOH水溶液からなる電解液は、電池特性のバランスを考慮してその比重を25℃において1.15~1.30に調整することが好ましい。

【0019】

4

【作用】図1(A)に本発明におけるモノブロック形マルチセル電池のモデルを、(B)にその代表的なセルの構造のモデルをそれぞれ示す。

【0020】ここで正極2、負極1、セパレータ3で構成される極板群の寸法および多孔度はセル1~5とも異なるので、AS樹脂製のモノブロックケース5の各セルに同一液量、あるいは同一液面の電解液4を注液しても、充放電を数回繰り返すと各セルの電解液量に相違が生じる。図1(A)の場合、10、12、14でそれぞれ示すセル1、3、5は電解液量が多い(液面を15で示す)ため負極での酸素ガス吸収反応は、ほとんど行われていない。

【0021】一方11、13で示すセル2、4は液面を16で示すように電解液量が少ないため、電池内の気相に露出した負極上部が酸素ガスの吸収反応を行っている。

【0022】さらに充放電を繰り返すと、セル1、3、5では充放電につれて電解液は減少し、セルの内圧は上昇する。そして液面が15から16まで低下してくると、負極での酸素ガス吸収反応とガス発生反応が平衡に達してセルの内圧は一定になり、電解液の減少もなくなる。このとき、電解液面が15から16まで低下したセル1、3、5の電池容量と、元々液面が16にあったセル2、4の電池容量とは、電解液濃度の変化による影響を除くと同じである。

【0023】ここでは各セルの電解液量および液面を自動調整する方法として、図1(B)に示すように比較的作動圧の低い逆止弁からなる安全弁6を蓋7に取り付ける方式を採用した。図1(B)において、8は負極リード、9は正極リードを示し、これらは複数のセルにまたがり直列に接続されて、最終的に図1(A)で示す負極端子17と正極端子18に導出される。安全弁6のない構造は開放形電池と全く同じであり、過充電時に水の分解ガスが生じると、これらは全て放出されて電解液量が減少し続け、電池容量の低下につながる。また安全弁6の作動圧力が高い場合は電池ケース自体あるいはケースと蓋との接着部分からの破損により漏液現象が発生したり、弁作動時にガスとともに電解液が勢よくケース外に放出される。また、破壊後の電池は安全弁6のない構造をもつ電池とかわりがないので、逸散する電解液が多くなり、液枯れによる電池容量の低下が起こりやすい。

【0024】また電解液量が少ないと液不足により、電池の内部抵抗の増大が起こる。逆に電解液量が多すぎると、正極に比べて容量を大きく設定した負極も正極で酸素ガス発生と並行して完全に充電された状態となって、負極での水素ガスの発生反応が生じる。このため電解液量が負極での酸素ガスの吸収反応が行われる最適値になっても水素により電池内圧が上昇し、電解液量は減少し続け、やがて液不足による電池の内部抵抗の増大が起こる。従って安定した電池容量を得るためには、各

セル毎に注液する電解液量の範囲を最適化することが大切である。

【0025】負極表面にフッ素樹脂などの疎水性結合剤を付着させる方法も、負極でのガス吸収反応を改善して電池内圧の急激な上昇を防ぐのに有効である。負極における酸素ガスを水に還元する気相-固相反応は液相の干渉を嫌うので、負極が気相に直接接合できる領域を多く設けることによって、負極での酸素ガス吸収力をより高めることができ、必要以上の電解液の飛散による電池容量の低下を抑えることができる。

【0026】また、電解質であるKOH量を増加させると、初期の放電容量は良好だが腐食性が高いのでサイクル寿命特性が悪くなる。逆に電解液濃度が低いとサイクル寿命特性は良好だが初期放電容量が低くなる。上記の問題を回避しバランスのとれた電池特性を得るためには、KOH電解液の濃度範囲を最適化する必要がある。

【0027】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

【0028】(実施例1) 純度99.5%以上のランタン(La)を20重量%含むミッシュメタル(Mm)、ニッケル(Ni)、マンガン(Mn)、アルミニウム(Al)、コバルト(Co)を所定の割合で混合し、アーク溶解炉にて溶解してMmN14.0Mn0.3Al0.3Co0.4の組成の合金をその一例として製造した。

【0029】この合金塊を不活性雰囲気中で粉碎し、粒度300メッシュ以下の粉末とした。この合金粉末に高分子結着剤を加え、電極支持体の発泡状金属多孔体に加圧・充填して水素吸蔵電極とした。

【0030】一方正極には公知のニッケル極を用い、袋*

*状にしたセパレータの中に挿入した。この正極10枚と負極11枚を交互に組み合わせて電極群とし、5つのセル室に分かれたモノブロック形電池ケースの各セル室に1つつ入れ、比重1.25(25℃)のか性カリ水溶液を電解液として各室に70mlずつ注液し、蓋は取り付けずに5セル直列型で6Vの出力電圧のニッケル-水素蓄電池を組立てた。これを電池Aとする。

【0031】次に同様の方法で電極群を構成し、5セル室に分かれたモノブロック形電池ケースの各セル室に1つつ入れ、比重1.25のか性カリ水溶液を電解液として各室に70mlずつ注液し、蓋部に弁作動圧G=1.2atmの安全弁を取り付けて5セル直列型(6V)ニッケル-水素蓄電池を組立て、さらに電池内圧により電池が変形しないように、ケース側面を金属板で補強した。これを電池Bとする。以下同様に弁作動圧G=3, 4, 6および9atmの安全弁を取り付けた電池をそれぞれ電池C, D, EおよびFとする。

【0032】正、負極とも電極の大きさを36cm²、容量は正極1枚当たり1.8Ah、負極1枚当たり2.0Ahとして電池A~Fを構成し、これら各1個について2Aの電流で充放電した。充電器を用いて充電し、充電時間は放電時間の20%過剰とし、放電終止電圧は5.0Vとして200サイクルの充放電試験を行った。この試験における電池の放電容量の変動を表1に、また200サイクル後における放電容量と弁作動圧との関係を図2に示す。

【0033】

【表1】

電池	弁作動圧 (atm)	放電容量(Ah)				
		2~5Ah	50~6Ah	100~6Ah	150~6Ah	200~6Ah
A	安全弁なし	17.9	14.1	7.8	3.8	1.7
B	1.2	18.0	16.3	16.2	16.1	16.1
C	3	17.8	16.7	16.4	16.3	16.2
D	4	17.7	16.8	16.3	16.2	16.1
E	6	17.8	16.9	16.3	15.7	15.4
F	9	17.9	17.2	15.4	1.9	1.2

【0034】表1より、電池B~Eは充放電サイクルの初期に5~10%程度の容量低下を起こすが、その後200サイクルの充放電を繰り返しても容量低下は進まず、10%程度にとどまる。これに対して電池Aは100サイクルで放電容量が初期の40%程度まで低下しており、200サイクルでは容量がほとんどない状態である。また電池Fは100サイクルでの容量は電池B~Eに少し劣る程度だが、100サイクル後に容量低下がみられる。従って、電池B~Eは電池AおよびFと比較し

て充放電サイクル寿命が非常に優れていることがわかる。

【0035】この寿命特性の差異は過充電時に起こる電解液の減少、あるいはそれにより引き起こされるこの電池特有の各セル間の容量差の影響であると考えられる。

【0036】電池Aの場合、過充電時に起こる水分分解により電解液量が減少する。これは開放型電池ゆえに大気圧下で負極の酸素ガス吸収反応が行われず、発生した酸素ガスは再び水に還元されないからである。従って各セ

ルの容量低下もほぼ同じスピードで進み、表1に示したように積層電池の容量は緩やかに低下すると考えられる。

【0037】電池Fの場合、ケースと蓋との接着部分及び安全弁の周辺にKOHの塩が析出しているセルがあることが確認できた。このことはこの電池が組み立て当初各セルの電解液量が多いため過充電時に負極表面で酸素ガス吸収反応が行われず、さらに弁作動圧が高いため発生酸素ガスがケース外へ放出されず、充放電の繰り返しにつれて電池内圧が上昇し続け、やがて100サイクル付近でケースと蓋との接着部分が破損を起こし、液枯れによる容量低下が起こったことを示している。即ち、破損後は開放型電池になるため、電池Aと同様の容量低下が起こったと考えられる。

【0038】これに対して本発明の電池B～Eにおいては、高い電解液面のセルは、弁作動圧が低いため異常に内圧が上昇することなくケース外へ放出される。ここで電解液の減少により放電容量は若干低下するが、電解液量が表2に示すように適当な値になると負極の酸素ガス吸収が始まり、各セルの電池内圧が一定になり電解液の減少は止まるので、以降電池の容量は一定になったと考えられる。即ち電池容量が一定になるまでの複数回の充放電の繰り返しを前処理段階として、容量の安定した蓄電池を提供することができると考えられている。

【0039】また本発明における放電容量の維持効果*

電池	弁作動圧 (atm)	セル内電解液量(ml)				
		セル 1	セル 2	セル 3	セル 4	セル 5
A	安全弁なし	5.2	3.8	4.4	2.9	7.3
B	1.2	29.4	31.5	27.0	26.7	33.3
C	3	39.3	43.3	41.2	45.9	44.4
D	4	49.5	47.1	50.4	48.4	47.7
E	6	57.2	56.8	55.4	50.1	51.3
F	9	39.6	45.1	36.9	2.7	29.9

【0043】表2より、電池Gは初期の放電容量が15Ah程度しかなく、50サイクルでは容量がほとんどない状態である。また電池Jは初期特性は良いものの200サイクルでは容量が初期の50%程度である。これに対して電池H、IおよびCは初期に容量が低下した後は20～200サイクルの間は容量低下がほとんどなく、放電容量も16Ahを上回っていることがわかる。

【0044】この寿命特性の差異は、各セル毎の電解液量の相違によるものと考えられる。各セル毎の電解液量が適切である場合、電解液の減少はほとんど過充電時のガス発生によるもので、電解液が順次減少するにつれて負極の酸素ガス吸収力は上昇し、やがて正極の酸素ガス発生量と負極のガス吸収量が平衡する電解液面に達し

*は、図2に示すように安全弁の作動圧Gが $1.2 \leq G \leq 4$ の範囲内において特に著しい。よって上記の作動圧を持つ安全弁を用いることが長寿命かつ高容量の積層電池にとって好ましいと考えられる。

【0040】(実施例2) 実施例1と同様の方法で水素吸蔵電極(36cm², 2.0Ah/枚)を作製して負極とし、この負極11枚を袋状セパレータ中に挿入したニッケル正極(36cm², 1.8Ah/枚)10枚と組み合わせて電極群とし、5室に分かれたケースの各セル室に1つずつ入れ、比重1.25(25℃)のか性カリ水溶液を電解液として各室に10mlずつ注液し、蓋部に弁作動圧G=3atmの安全弁を取り付けて5セル直列型(6V)のニッケル-水素蓄電池を組立て、この側面を実施例1と同様に金属板で補強した。これを電池Gとする。以下同様に電解液を各室に30, 50および90mlずつ注液した電池をそれぞれ電池H, IおよびJとする。

【0041】電池G～J各1個について2Aの電流で充放電した。充電器を用いて充電し、充電時間は放電時間の20%過剰とし、放電終止電圧は5.0Vとして200サイクルの充放電試験を行った。この試験における電池の放電容量の変動を表2に、また200サイクル後における放電容量と電解液量との関係を図3に、ともに実施例1の電池Cの試験結果と一緒に示す。

【0042】

【表2】

た時点で電解液の減少は停止する。

【0045】しかし電解液量が多すぎると、負極での酸素ガス吸収反応がほとんど起こらないため充放電の繰り返しにより予め正極より容量を大きく設定した負極も完全に充電され水素ガスの発生が起きる。従って酸素ガスの吸収反応が有効に行なわれる液量になっても水素ガス発生により電解液量は減少し続け、液枯れによる内部抵抗の増大が起こって電池容量は低下し続けたと考えられる。また電解液量が少なすぎると初期からこのような容量低下が起こっていると考えられる。

【0046】従って図3からも明らかなように、電解液量は電池容量(Ah)当たり1.5～4.0mlに調整することが好ましいと考えられる。

【0047】（実施例3）実施例1と同様の方法で水素吸蔵電極（ 36cm^2 ， 2.0Ah/枚 ）を作製して負極とし、この両面に4フッ化エチレン-6フッ化プロピレンの共重合体（以降FEPと称す）を 0.8mg/cm^2 塗布した。この負極1枚を袋状セパレータ中に挿入したニッケル正極（ 36cm^2 ， 1.8Ah/枚 ）10枚と組み合わせて電極群とし、5室に分かれたケースの各セル室内に1つずつ入れ、比重1.25（ 25°C ）のか性カリ水溶液を電解液として各室に70mlずつ注液し、蓋部に弁作動圧 $G=3\text{atm}$ の安全弁を取り付けて5セル直列型*10

*（6V）のニッケル-水素蓄電池を組立て、ケース側面を実施例1と同様に金属板で補強した。これを電池Kとする。

【0048】電池Kの1個について2Aの電流で充放電した。充電時間は放電時間の20%過剰とし、放電終止電圧は5.0Vとして200サイクルの充放電試験を行った。この試験における電池の放電容量の変動を、実施例1の電池Cの試験結果と一緒に表3に示す。

【0049】

【表3】

電池	FEPの塗布	負極の露出	放電容量(Ah)				
			2~5Ah	50~5Ah	100~5Ah	150~5Ah	200~5Ah
C	無	無	17.8	16.7	16.4	16.3	16.2
G	有	無	17.7	17.5	17.4	17.3	17.3
H	無	有	17.9	17.3	17.2	17.1	17.0
I	有	有	18.1	17.8	17.7	17.7	17.6

【0050】表3より、電池Kは200サイクルを通じて容量低下は5%程度であり、電池Cと比較して初期容量の保持性が優れていることがわかる。この特性の差異は、過充電時における負極の酸素ガス吸収反応への関与の相違によるものと考えられる。負極でガス吸収反応が起こり酸素ガスが水に還元されると、電解液の減少に起因する容量低下が抑えられるが、電池Cでは初期にこの反応が行われないため、電解液が減少して容量は低下する。これに対して電池Kでは疎水性樹脂であるFEPの付着部が、気相-固相反応である酸素ガス吸収反応に初期から関与しており、水への還元がスムーズになされて電解液の減少が抑えられてきたと考えられる。

【0051】（実施例4）実施例1と同様の方法で水素吸蔵電極（ 36cm^2 ， 2.0Ah/枚 ）を作製して負極とし、この負極を用いて電池Gと同様電極群を構成し、5室に分かれたケースの各セル室内に1つずつ入れ、比重1.10のか性カリ水溶液を電解液として各セル室に7※

※0mlずつ注液し、蓋部に弁作動圧 $G=3\text{atm}$ の安全弁を取り付けて5セル直列型（6V）のニッケル-水素蓄電池を組立て、ケース側面を実施例1と同様に金属板で補強した。これを電池Lとする。以下同様に比重1.15，1.20，1.30および1.35（各 25°C ）のか性カリ水溶液を電解液として用いた電池をそれぞれ電池M，N，OおよびPとする。

【0052】電池L～P各1個について2Aの電流で充放電した。充電時間は放電時間の20%過剰とし、放電終止電圧は5.0Vとして200サイクルの充放電試験を行った。この試験における電池の放電容量の変動を表4に、また200サイクルにおける放電容量と電解液比重との関係を図4に、ともに実施例1の電池Cの試験結果と一緒に示す。

【0053】

【表4】

電池	電解液比重	放電容量(Ah)				
		2~5Ah	50~5Ah	100~5Ah	150~5Ah	200~5Ah
J	1.10	15.1	14.8	14.8	14.9	14.7
K	1.15	16.6	16.3	16.4	16.3	16.3
L	1.20	17.2	16.7	16.4	16.3	16.2
C	1.25	17.8	16.7	16.4	16.3	16.2
M	1.30	17.8	16.6	16.4	16.2	16.1
N	1.35	18.2	17.2	16.0	15.1	14.2

【0054】表4より、電池Lは初期の放電容量が15 50 Ah程度しかなく、また電池Pは初期特性は良いものの2

00サイクル終了時の放電容量が1.4Ah程度と小さい。これに対して電池M~OおよびCは初期に数%の容量低下があるものの20~200サイクルの間は容量低下がほとんどなく、放電容量も1.6Ahを上回っていることがわかる。この寿命特性の差異は電解液濃度の相違によるものと考えられる。電解液のKOH濃度が高い場合、初期の放電容量は大きい、腐食性が高いためサイクル寿命特性は悪くなる。逆に濃度が低い場合は寿命特性は良いが放電容量は全体的に小さくなる。この傾向は、電解液量が豊富な電池系で大きい。従って電池特性のバランスを考慮した場合、図4からも明らかなように電解液は25℃において比重1.15~1.30に調整することが好ましいと考えられる。

【0055】ここでは、水素吸蔵合金の一例としてMmNi_{4.6}Mn_{0.3}Al_{0.3}Co_{0.4}を選定したが、MmとNiを主成分とするAB5系多元合金の全てに同様の効果がある。

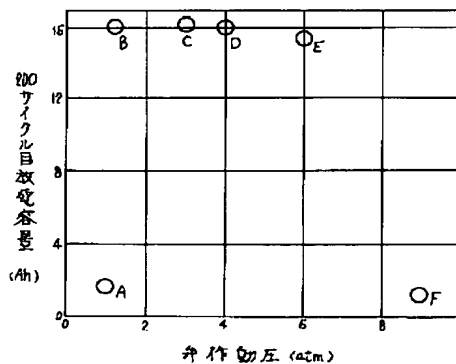
【0056】またここでは5つのセル室をもったモノブロック形電池ケースを用いたが、複数セルのモノブロック形ケースであればよく、さらにこのモノブロック形ケースを複数ブロック組み合わせ、その電池の総電圧で充放電を行った場合も同じ効果が得られる。

【0057】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、複数セルをもち各セル毎の電解液の好ましい量への自動調整ができ、取扱いが容易で充・放電のサイクル寿命が長く、かつ容量も大きい、信頼ある金属酸化物-水素蓄電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図2】



【図1】(A)本発明におけるモノブロック形マルチセル電池の代表的な構造を示す断面図 (B)そのセルの代表的な構造を示す断面図

【図2】本発明の実施例1でのA~Fの各電池の200サイクルにおける放電容量を示す図

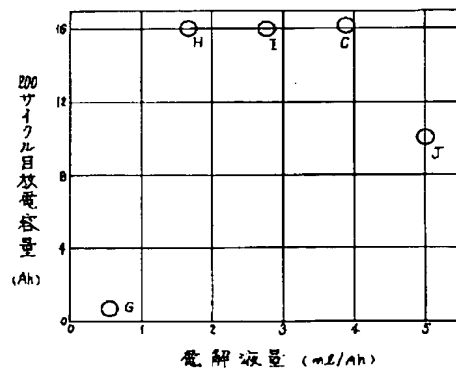
【図3】実施例2でのG~JおよびCの各電池の200サイクルにおける放電容量を示す図

【図4】実施例4でのL~PおよびCの各電池の200サイクルにおける放電容量を示す図

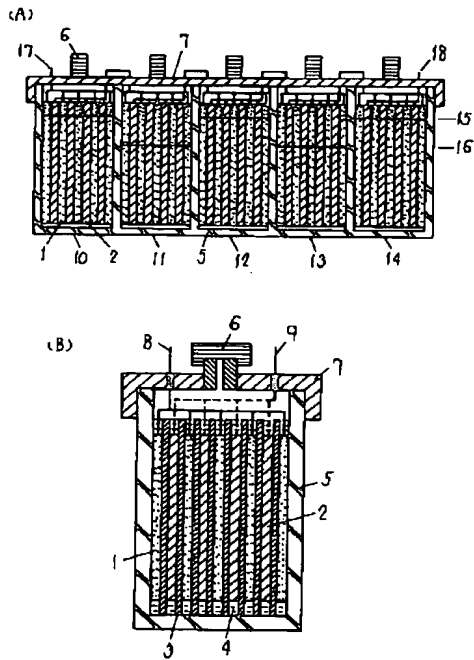
【符号の説明】

- 1 負極
- 2 正極
- 3 セパレータ
- 4 電解液
- 5 ケース
- 6 安全弁
- 7 蓋
- 8 負極リード
- 9 正極リード
- 10 セル1
- 11 セル2
- 12 セル3
- 13 セル4
- 14 セル5
- 15 電解液面
- 16 電解液面
- 17 負極端子
- 18 正極端子

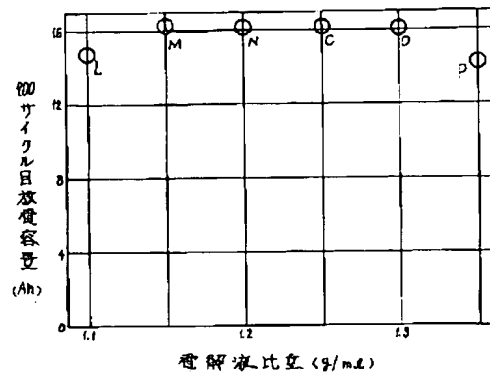
【図3】



【図1】



【図4】



【手続補正書】

【提出日】平成4年1月28日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0042

【補正方法】変更

* 【補正内容】

【0042】

【表2】

*

電池	電解液量ml (ml/Ah)	2~目Ah	20~目Ah	50~目Ah	100~目Ah	150~目Ah	200~目Ah
G	10 (0.56)	14.9	10.1	3.1	2.0	1.2	0.7
H	30 (1.67)	17.3	16.8	16.7	16.3	16.2	16.1
I	50 (2.78)	17.7	17.0	16.8	16.5	16.3	16.1
C	70 (3.89)	17.8	17.0	16.7	16.4	16.3	16.2
J	90 (5.00)	18.2	17.4	16.2	14.0	12.3	10.0

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0049

【補正方法】変更

【補正内容】

【0049】

【表3】

電池	FEP塗布	放電容量 (Ah)					
		2~目Ah	20~目Ah	50~目Ah	100~目Ah	150~目Ah	200~目Ah
C	無	17.8	17.0	16.7	16.4	16.3	16.2
K	有	18.1	17.6	17.5	17.4	17.3	17.3

【手続補正3】

【補正内容】

【補正対象書類名】明細書

【0053】

【補正対象項目名】0053

【表4】

【補正方法】変更

電池	電解液比重	放電容量 (Ah)					
		2~8Ah	20~8Ah	50~8Ah	100~8Ah	150~8Ah	200~8Ah
L	1.10	15.1	14.9	14.8	14.8	14.9	14.7
M	1.15	16.6	16.4	16.3	16.3	16.3	16.3
N	1.20	17.2	16.9	16.7	16.4	16.3	16.2
C	1.25	17.8	17.0	16.7	16.4	16.3	16.2
O	1.30	17.8	16.9	16.6	16.4	16.2	16.1
P	1.35	18.2	17.6	17.2	16.0	15.1	14.2

 フロントページの続き

(72)発明者 太田 瑋

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内